

窄分布低分子量端羟基聚四氢呋喃的合成与研究

袁英瑞, 范晓东, 范伟伟, 廖小卿

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要:以三氟化硼乙醚配合物($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)为催化剂, 环氧丙烷(PO)为起始剂, 二氯甲烷(CH_2Cl_2)作溶剂, 通过四氢呋喃的阳离子开环聚合合成了窄分子量分布($M_w/M_n < 1.3$)的端羟基聚四氢呋喃(PTHF)。研究了三氟化硼乙醚配合物用量、溶剂用量、起始剂用量、反应时间对 PTHF 分子量(M_n)及其分布(M_w/M_n)的影响。实验研究表明:减少三氟化硼乙醚配合物或二氯甲烷用量可使 M_n 增大, 反应时间超过 40min 后, 反应时间对 M_n 及 M_w/M_n 影响不大; 在冰水浴中, 有环氧丙烷存在时, 可实现分子量($M_n = 1\ 000 \sim 4\ 000$)及分子量分布($M_w/M_n = 1.16 \sim 1.36$) PTHF 的制备。

关键词:聚四氢呋喃; 分子量; 分子量分布; 阳离子开环聚合

中图分类号: O633.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0043-03

Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated PTHF of low molecular weight with narrow distribution

YUAN Ying-rui, FAN Xiao-dong, FAN Wei-wei, LIAO Xiao-qing

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Hydroxy terminated polytetrahydrofuran (PTHF) with narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n < 1.3$) is synthesized by cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran using boron trifluoride ethylether complex ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) as a catalyst, propylene oxide (PO) as an initiator and dichloromethane (CH_2Cl_2) as a solvent. The influences of the amount of boron trifluoride ethylether complex, dichloromethane and propylene oxide, and polymerization time on the molecular mass (M_n) and M_w/M_n of PTHF are studied. The results show that the higher M_n can be obtained by reducing the amount of boron trifluoride ethylether complex or dichloromethane. The polymerization time exerts less effect over 40 min. In the ice water bath, the molecular weight of PTHF ($M_n = 1\ 000 - 4\ 000$) with molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.04 - 1.27$) can be obtained when propylene oxide is present in the system.

Key words: polytetrahydrofuran; molecular weight; molecular weight distribution; cationic ring-opening polymerization

聚四氢呋喃(PTHF)是生产 Spandex 纤维(我国称氨纶)和聚氨酯弹性体的一种重要原料^[1], 其工业产品以低相对分子质量为主^[2], 它是由四氢呋喃(THF)经阳离子开环聚合而制得, 又称聚四亚甲基醚二醇(Polyoxytetramethylene Glycol, PTMEG)。自 1937 年 Meerwein 等^[3]发现 THF 的聚合反应以来, 人们对该聚合反应进行了深入研究, 开发出了一系列适用的催化体系^[4-15]。

四氢呋喃阳离子开环聚合反应过程易发生链转移, 很难控制分子量分布, 20 世纪 80 年代中后期, Aoshima^[16]发现杂多酸可以引发四氢呋喃开环聚合, 随后张阿方等^[17-22]对杂多酸引发四氢呋喃聚合及三氟化硼引发四氢呋喃反应机理进行了研究, 但对于聚四氢呋喃相对分子质量及其分子量分布研究和报道较少, 笔者以三氟化硼乙醚配合物

($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)为催化剂, 引发四氢呋喃进行聚合, 制备出了 M_w/M_n 较窄的低分子量聚四氢呋喃, 并对影响分子量及其分布的因素进行了讨论。

1 实验部分

1.1 实验原料

四氢呋喃(THF), 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂, 用前精馏, 4Å 分子筛保存备用; 二氯甲烷(CH_2Cl_2), 分析纯, 天津红岩化学试剂厂, 用前精馏, 3Å 分子筛保存备用; 环氧丙烷(PO), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 用前精馏, 3Å 分子筛保存备用; 三氟化硼乙醚配合物($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器和测试方法

美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet iS10

收稿日期: 2011-06-17

基金项目: 国防科工委“十二五”计量重点项目

作者简介: 袁英瑞(1985-), 男, 硕士, 主要从事高分子合成及改性等方向的研究, yuanyingrui2005@126.com; 范晓东(1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子合成, 通讯联系人, xfand@126.com。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR), KBr 压片法; 美国 Wyatt 公司 DAWN EOS 型凝胶渗透色谱-多角度激光散射联用仪(GPC, MZ 10³ + MZ 10⁴ 色谱柱, 色谱纯 THF 为流动相, 25℃, 流速 0.5 mL/min); 美国 TA 公司的 2910 型 DSC 仪(N₂ 氛围, 升温速率 5℃/min); 德国 Bruker 公司 AV2500 核磁共振仪(氢谱以 CDCl₃ 为溶剂, 碳谱以 DMSO 为溶剂, 四甲基硅烷为内标); 羟值{[OH]}按照 GB12008.3—89 采用苯酐酰化滴定法测定; 酸值{[H]}按照 GB 12008.5—89 测定; 羟基官能度 f_{OH} 由式(1)计算。

$$f_{OH} = M_n \{ [OH] + [H] \} / (1000 \times 56.1) \quad (1)$$

1.3 聚四氢呋喃(PTHF)的合成

用 N₂ 反复置换单口瓶中的空气, 把四氢呋喃、二氯甲烷和环氧丙烷加入单口瓶中, 于冰水浴中搅拌均匀, 待体系温度平衡后加入适量的三氟化硼乙醚配合物, 反应一段时间后加水终止反应, 减压蒸出未反应的单体、溶剂和水; 冷却至室温, 加二氯甲烷 15 mL, 用水洗涤数次至中性, 减压蒸出二氯甲烷和水, 于 70℃ 下真空干燥 12 h 得到白色蜡状的聚四氢呋喃。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 M_n 及 M_w/M_n 的影响

2.1.1 BF₃·OEt₂ 用量的影响

在密闭条件下, 保持其他反应条件恒定, 于冰水浴中进行反应 40 min 后, 考察了 BF₃·OEt₂ 用量对聚合物相对分子质量及其分布的影响, 结果见表 1。由表 1 可知, 当 BF₃·OEt₂ 的量增大时, M_n 变小而 M_w/M_n 增大, 分析后以为, 是由于引发剂用量增加时, 链数目也随之增加, 故 M_n 随之减小, 同时因增长链数目多且活性很高, 发生链转移数目增多, 使 M_w/M_n 增大。

表 1 BF₃·OEt₂ 用量对聚合物分子质量及分布的影响

V(BF ₃ ·OEt ₂)/mL	M_n	M_w/M_n
0.5	2200	1.19
1.0	1600	1.22
2.0	1500	1.36

注: THF 10 mL, CH₂Cl₂ 10 mL, PO 0.24 mL。

2.1.2 PO 用量的影响

在密闭条件下, 保持其他反应条件恒定, 于冰水浴中进行反应 40 min 后, 考察了 PO 的用量对聚合物相对分子质量及其分布的影响, 结果见表 2。由表 2 可知, 当 PO 用量为 0.00 时, 不能引发聚合, PO

量的变化对分子质量 M_n 影响不大, 这说明 PO 在反应过程中只起到了起始剂作用, 产生阳离子中心, 引发四氢呋喃开环, 对分子链数目多少影响不大。

表 2 PO 用量对聚合物分子质量及分布的影响

V(PO)/mL	M_n	M_w/M_n
0.00	—	—
0.12	3200	1.20
0.24	2800	1.26
0.36	3400	1.30
0.45	3500	1.32

注: THF 10 mL, CH₂Cl₂ 10 mL, BF₃·OEt₂ 1 mL。

2.1.3 CH₂Cl₂ 用量的影响

在密闭条件下, 保持其他反应条件恒定, 于冰水浴中进行反应 40 min 后, 考察了 CH₂Cl₂ 用量对聚合物相对分子质量及其分布的影响, 结果见表 3。从表 3 可知, 随溶剂量的增大 M_n 变小, 而 M_w/M_n 变化不大, 可能原因是随着溶剂量的增大, 单体浓度下降使链增长的有效性降低, 故分子质量降低。

表 3 CH₂Cl₂ 用量对聚合物分子质量及分布的影响

V(CH ₂ Cl ₂)/mL	M_n	M_w/M_n
0.0	2100	1.26
2.5	1900	1.28
7.5	1500	1.24
10.0	1600	1.25

注: THF 10 mL, PO 0.24 mL, BF₃·OEt₂ 1 mL。

2.1.4 反应时间的影响

在密闭条件下, 保持其他反应条件恒定, 考察反应时间对聚合物相对分子质量及其分布的影响, 结果见表 4。从表 4 可知, 当反应时间超过 40 min 后 M_n 和 M_w/M_n 随时间变化不是很明显。

表 4 反应时间对聚合物分子质量及分布的影响

反应时间/min	M_n	M_w/M_n
25	1100	1.16
40	1500	1.23
60	1500	1.24
90	1400	1.26
120	1600	1.24

注: THF 10 mL, CH₂Cl₂ 10 mL, PO 0.24 mL, BF₃·OEt₂ 1 mL。

2.2 PTHF 的结构表征

图 1 所示为 PTHF 的 IR 谱图。由图 1 可知, 在

3 470 cm^{-1} 处出现了羟基特有的伸缩振动吸收峰;在2 864 cm^{-1} 和2 941 cm^{-1} 处的双峰为亚甲基中C—H的伸缩振动吸收峰;1 490 cm^{-1} 处为亚甲基中C—H的弯曲振动吸收峰;1 118 cm^{-1} 处为脂肪醚C—O—C的伸缩振动吸收峰。由此可推断出产物为端羟基的聚四氢呋喃。

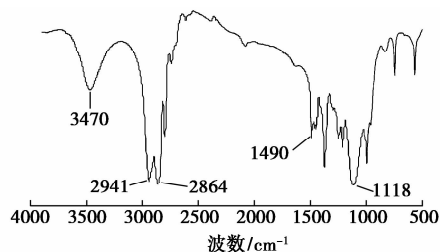


图1 PTHF的IR谱图

图2所示为PTHF的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,由图2可以看出,谱图中 $\delta_\alpha = 3.4$ ppm左右的化学位移为 αH 所产生, $\delta_\beta = 1.6$ ppm左右的化学位移可解释为 βH 所产生的, $\delta_\gamma = 1.2$ ppm左右的化学位移为 γH 所产生, $\delta_\delta = 3.6$ ppm左右的化学位移为 δH 所产生,由图2判断出所合成的产物为聚四氢呋喃。

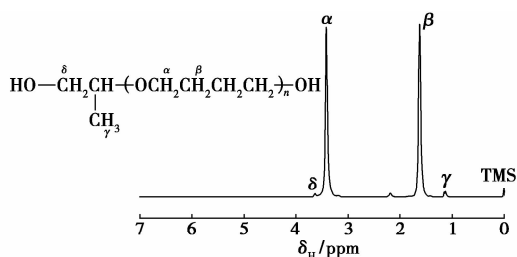
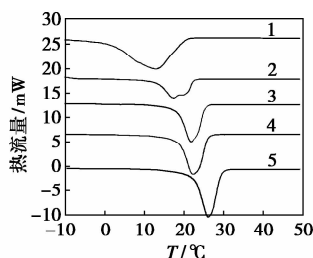


图2 PTHF的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

采用滴定的方法测出其羟值和酸值,由式(1)计算得 $f_{\text{OH}} \approx 2$,由此可知PTHF的端基为羟基,该结果与文献[22]报道一致。

综上所述,可以确定所得产物为端羟基聚四氢呋喃。

2.3 PTHF的热性能分析



M_n : 1—1 500; 2—2 000; 3—2 500; 4—3 000; 5—4 000

图3 PTHF的DSC曲线

图3所示为不同分子质量(M_n) PTHF的DSC

曲线。由图3可见PTHF的熔点 T_m 随其相对分子质量 M_n 增加呈现增大趋势;DSC分析表明相对分子质量为1500~4000的PTHF的熔点为12~27 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结语

以三氟化硼乙醚配合物为催化剂,二氯甲烷为溶剂,环氧丙烷为起始剂,通过阳离子聚合合成了窄分布低分子质量端羟基PTHF,实现了分子质量可控;反应条件简单,操作方便,对影响反应的实验条件进行了系统研究,结果表明,减少三氟化硼乙醚配合物或二氯甲烷用量可使 M_n 增大;当PO用量为0.00 mL时,不能引发反应;反应时间以40 min为最佳,超过40 min后,反应时间对 M_n 及 M_w/M_n 影响不大;通过改变催化剂和起始剂的配比及溶剂的用量可以制备出不同分子质量的PTHF。

参考文献

- [1] 严飞. 国内外聚四氢呋喃的生产状况及开发建议[J]. 广东化工, 2002, (3): 6-8.
- [2] 白庚辛. 聚四氢呋喃生产技术的发展及对我国研究开发现状的思考[J]. 现代化工, 2005, (1): 13-19.
- [3] Meerwein H, Hinz G, Hofmann P, et al. Ober tertirle Oxorriumsalze [J]. J Prakt Chem, 1937, 147: 257.
- [4] Banister A J, Luke A W. Dithiadiazolium salts as initiators for the cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran [J]. J Polym Sci Part A, 1992, 30: 2653-2656.
- [5] Li Fengfu, Jin Yingtai. Ring-opening polymerization of tetrahydrofuran with rare earth-contained catalysts [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 2017-2020.
- [6] Cataldo F. Iodine: A ring opening polymerization catalyst for tetrahydrofuran [J]. Eur Polym J, 1996, 32 (11): 1297-1302.
- [7] Choi J, Kwon S, Mah S. Photoinduced living cationic polymerization of tetrahydrofuran: (IV). Syringemethod [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83 (10): 2082-2087.
- [8] Hsia Chen C S, Schramm S E, Wentzek S E. Specific catalytic activity at the HZSM-5 surface for the polymerization of tetrahydrofuran [J]. Microporous Materials, 1996, 6: 205-212.
- [9] Pruekmayr G, Wu T K. Macrocyclic tetrahydrofuran oligomers 2: Formation of macrocycles in the polymerization of tetrahydrofuran with triflic acid [J]. Macromolecules, 1978, 11 (1): 265-270.
- [10] Murain N, Shiratom M, Takeoh H. Method for the production of polytetramethylene etherglycol: US, 5393866 [P]. 1995-11-10.
- [11] Matsuda K, Yakayama K, Tanaka Y, et al. Process for polymerization of tetrahydrofuran: US, 3712930 [P]. 1973-01-23.
- [12] Matuda K, Yakayama K, Tanaka Y, et al. Process for polymerization of tetrahydrofuran: US, 3778480 [P]. 1973-12-11.
- [13] Matsuda K, Takase T, Watanabe Y, et al. Process for the production of polytetramethylene etherglycol: US, 4209641 [P]. 1980-06-24.

(下转第47页)

状物不仅造成溶剂分离操作上的困难,而且容易把溶液中的小颗粒杂质重新粘附在沉淀物表面,影响产品的纯度,因此通过控制沉淀工艺参数使聚苯乙烯呈分散的颗粒物析出,可以简化后续的溶剂脱除操作难度,并提高产品的纯度。

笔者在柠檬烯溶解分离电视机外壳塑料获得HIPS溶液的基础上,采用低毒的正丙醇沉淀再生HIPS树脂,并通过控制沉淀工艺参数,使聚苯乙烯以颗粒状析出,以利于随后的溶剂干燥及避免吸附杂质。本论文中研究了沉淀工艺条件对HIPS沉淀颗粒形态的影响规律,获得了最佳沉淀操作参数,并评价了沉淀过程对十溴联苯醚的分离效果。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十溴联苯醚(DeBDE,纯度99%),百灵威科技有限公司;正丙醇(分析纯);*d*-柠檬烯(工业级,纯度96%);HIPS颗粒(商品级,熔体流动速率为2 g/10 min),广州石油化工公司;废旧电视机外壳塑料(由广东树业环保科技有限公司提供,实验前破碎为粒径小于1cm的粒子备用);十溴联苯醚标准样,百灵威科技有限公司。昆山市超声仪器有限公司KQ-500DB型超声仪器;日本岛津LC-20A型高效液相色谱,配有SPD-M20A紫外检测器和C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm×5.0 μm)。

1.2 实验方法

1.2.1 高抗冲聚苯乙烯溶液的制备

电视机外壳塑料溶液制备:取定量电视机外壳塑料颗粒放入柠檬烯溶液中,搅拌溶解4 h,过滤分离出不溶性的塑料颗粒及杂质后,再用高速离心机在10 000 r/min的转速下分离出不溶性的添加剂颗粒,获得高抗冲聚苯乙烯溶液,溶液中HIPS的质量

分数15%,十溴联苯醚质量分数为0.37%。

HIPS模拟溶液采用HIPS颗粒直接配制:将一定量的商品级的高抗冲聚苯乙烯树脂、十溴联苯醚加入到柠檬烯中溶解,配制成规定组成的HIPS溶液。

1.2.2 高抗冲聚苯乙烯的反溶剂沉淀分离

取500 mL正丙醇溶液放入三口烧瓶中,水浴加热到设定温度后,边搅拌边加入高抗冲聚苯乙烯溶液,沉淀完全后用100 mL正丙醇洗涤一次,过滤分离出沉淀物并放入真空干燥箱中在80℃下烘干6 h,除去残留的溶剂,称量干燥后沉淀物的重量,并计算聚苯乙烯的回收率。

1.2.3 样品中十溴联苯醚的测定方法

固体塑料样品中十溴联苯醚的浓度测定:准确称取0.5000 g左右干燥样品,放入50 mL体积比为1:2的甲苯和正丙醇的混和溶剂中,溶解萃取样品中的十溴联苯醚4 h,再在35℃、400 W超声功率下,超声提取30 min,过滤得到样品液后采用HPLC定量测定溶液中的十溴联苯醚浓度。

HPLC测试条件:流动相为甲醇-水(95:5),流速为1.0 mL/min,C₁₈反相柱,柱温40℃,进样体积10 μL,检测波长为230 nm。

2 结果与讨论

HIPS沉淀颗粒特性影响再生产品的纯度及溶剂分离操作,沉淀颗粒的大小、形貌及分散性主要取决于反溶剂沉淀工艺条件,本文中考察了溶液浓度、温度、搅拌速度对HIPS沉淀颗粒的影响规律。

2.1 HIPS浓度对沉淀颗粒形貌的影响

在体系温度30℃、溶液与反溶剂体积比1:3、搅拌速度2 000 r/min条件下,不同质量分数的HIPS(ω)沉淀实验结果见图1。

(上接第45页)

- [14] Jonathan L, Exton P. Polymerization of tetrahydrofuran with fuming sulphuric acid and a complex-anion cocatalyst; US, 5001277 [P]. 1991-03-19.
- [15] Olah G A, Farooq O, Cheng X L, et al. Cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran with boron-aluminum and gallium triflate [J]. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1355-1360.
- [16] Aoshima A. Process for producing polyether glycol; US, 4568775 [P]. 1986-02-04.
- [17] 张阿方, 胡新平, 张广利, 等. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 [J]. 高分子学报, 1998, (6): 752-755.
- [18] 张阿方, 张广利, 张鸿志. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 II: 水

的反应行为 [J]. 高分子学报, 1999, (2): 244-247.

- [19] 张阿方, 张广利, 张鸿志. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 III: 环氧乙烷对聚合反应的影响 [J]. 高分子学报, 1999, (4): 502-505.
- [20] 陈宇, 张阿方, 张广利, 等. 杂多酸引发四氢呋喃开环聚合反应 IV: 以环氧丙烷为促进剂 [J]. 高分子学报, 1999, (5): 644-648.
- [21] 张阿方, 张广利, 张鸿志. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 V: 生长链浓度与链生长速率常数的测定 [J]. 高分子学报, 2000, (5): 568-572.
- [22] 张阿方, 张鸿志, 杨慧昌, 等. 三氟化硼引发四氢呋喃开环聚合反应机理 [J]. 科学通报, 1990, (2): 112-115. ■